

SÉRIE A, N° 343.
N° D'ORDRE
1006.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. L.-A. HALLOPEAU,

Ancien préparateur du Cours de Chimie à la Faculté de Médecine.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES PARATUNGSTATES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 novembre 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

LIPPMANN, {
DITTE, { *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRIE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

RIE A, n° 343.
N° D'ORDRE
1006.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. L.-A. HALLOPEAU,

Ancien préparateur du Cours de Chimie à la Faculté de Médecine.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES PARATUNGSTATES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 novembre 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

LIPPMANN, {
DITTE, { *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRIE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	LIPPMANN	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	PELLAT	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
Professeur adjoint	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

27590 Quai des Grands-Augustins, 55.

A

MONSIEUR L. TROOST,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552015_0002

PREMIÈRE THÈSE.

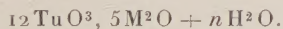
SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES PARATUNGSTATES.

INTRODUCTION.

De tous les acides minéraux l'acide tungstique est celui qui forme les combinaisons les plus nombreuses. A côté des tungstates neutres, il existe une grande quantité de tungstates acides, parmi lesquels les plus importants sont les paratungstates et les métatungstates.

La matière première de tous ces corps est l'hydrate tungstique TuO^3 , H^2O , poudre jaune amorphe et insoluble, extraite par Scheele en 1781 du tungstate de chaux naturel, et décrite par Bergmann sous le nom d'*acide de la tungstène* ⁽¹⁾. Cet acide tungstique, que l'on extrait maintenant industriellement du wolfram, se dissout dans les solutions bouillantes des carbonates alcalins; il se forme ainsi des tungstates neutres TuO^3 , M^2O .

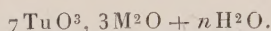
Les *paratungstates* s'obtiennent en ajoutant un acide minéral en léger excès aux dissolutions des tungstates neutres. Laurent ⁽²⁾, qui avait proposé la dénomination de *paratungstates*, leur attribuait la formule générale



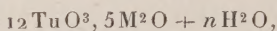
⁽¹⁾ *Manuel du minéralogiste*, p. 36 et 105; 1784.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXI, p. 54; 1847.

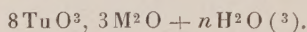
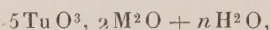
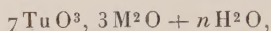
Lotz ⁽¹⁾ et Scheibler ⁽²⁾ voulaient, au contraire, les représenter par la formule



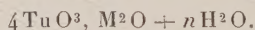
Quelques années plus tard, de Marignac, dans un travail remarquable sur les tungstates, était conduit par les analyses les plus précises à attribuer aux paratungstates la formule de Laurent, tout en distinguant dans certains cas, à côté du type



les types



Lorsqu'on fait bouillir les tungstates neutres en présence d'acide tungstique hydraté, ou lorsqu'on soumet les paratungstates à une ébullition très prolongée, de nouveaux sels acides prennent naissance. C'est Margueritte qui les observa le premier ⁽⁴⁾, et Laurent les nomma *métatungstates*; mais ils ne sont bien connus que depuis les travaux de Scheibler, confirmés ensuite par de Marignac. Depuis Scheibler, tous les savants s'accordent pour donner à ces corps la formule générale



Laurent avait essayé d'établir une classification rationnelle des tungstates en faisant dériver chaque genre de sel acide d'un hydrate tungstique particulier. D'après

(¹) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCI, p. 49, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLIII, p. 246; 1855.

(²) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 204; t. LXXXIII, p. 273, et *Répertoire de Chimie pure*, juillet 1862, p. 254.

(³) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LXIX, p. 5; 1863.

(⁴) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XVII, p. 475; 1846, et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 3^e série, t. VII, p. 222.

Laurent, lorsqu'on décompose par les acides minéraux les différents tungstates, on obtiendrait des hydrates tungstiques distincts par leur composition et par leurs propriétés; chacun de ces hydrates conserverait le type du sel dont il dérive, de telle façon que, même après calcination, il tendrait à le reproduire, lorsqu'il rentre en combinaison avec une base. Malheureusement les faits expérimentaux sur lesquels Laurent s'appuyait pour fonder sa théorie furent reconnus inexacts, de sorte que son hypothèse ne fut pas admise par les savants de l'époque. Pourtant, quelques années plus tard, Scheibler la confirmait en partie d'une façon éclatante en découvrant l'hydrate métatungstique, soluble et cristallisé, provenant de la décomposition du métatungstate de baryum par l'acide sulfurique, et susceptible de dissoudre les bases pour reproduire des métatungstates.

Après la découverte de l'hydrate métatungstique, il semble que l'on aurait dû supposer également l'existence d'un hydrate paratungstique correspondant aux paratungstates, qui forment, à côté des métatungstates, le groupe de tungstates acides le plus important. Néanmoins de Marignac n'admit pas dans ces sels l'existence d'une modification particulière de l'acide tungstique, tout en faisant remarquer que l'impossibilité où l'on est de dissoudre le paratungstate d'ammonium dans un excès d'ammoniaque ne s'accorde pas bien avec l'idée que l'on se fait en général des relations entre les sels neutres et les sels acides.

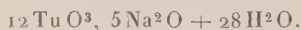
C'est à l'étude de quelques propriétés des paratungstates, et principalement des paratungstates alcalins, qu'est consacré ce travail; les résultats de mes recherches seront exposés dans l'ordre suivant :

- 1° Sur quelques paratungstates doubles;
- 2° Sur quelques produits de réduction des paratungstates;
- 3° Sur les combinaisons zirconotungstiques;

4° Sur l'acide paratungstique.

J'emploierai, pour représenter la composition des paratungstates que j'ai étudiés, la formule de Laurent et de Marignac, adoptée en France depuis un grand nombre d'années; j'ai constaté que, dans tous les cas, cette formule permet d'exprimer très exactement les résultats de l'analyse.

Je ne dirai que quelques mots sur la préparation des paratungstates alcalins, qui sont le point de départ des combinaisons que j'ai obtenues. Le paratungstate de sodium se prépare avec la plus grande facilité, en dissolvant dans l'eau chaude le tungstate neutre de sodium du commerce et versant peu à peu dans la liqueur de l'acide chlorhydrique. Chaque goutte d'acide détermine la production d'un précipité jaunâtre et floconneux d'acide tungstique, qui se redissout par l'agitation. On s'arrête lorsque la dissolution est devenue franchement acide au tournesol; le paratungstate de sodium se dépose par refroidissement en très beaux cristaux, qu'on doit purifier au moyen d'une nouvelle cristallisation. J'ai vérifié par de nombreuses analyses que la formule de ce corps est bien



La préparation du paratungstate de potassium est beaucoup plus difficile à cause de la moindre solubilité de ce sel, qui cristallise aussi beaucoup moins bien que le paratungstate de sodium. Il faut d'abord préparer du tungstate neutre de potassium en projetant petit à petit 500^{gr} d'acide tungstique en poudre dans une solution chaude renfermant 450^{gr} de carbonate de potassium. On traite cette dissolution de tungstate neutre de potassium par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, et le paratungstate de potassium cristallise par refroidissement. Après une nouvelle cristallisation, ce corps répond à la formule



Le paratungstate d'ammonium s'obtient en dissolvant de l'acide tungstique en poudre dans de l'ammoniaque chaude et laissant refroidir la liqueur; si l'on a pris de l'acide tungstique bien exempt de potasse et de soude, le paratungstate se dépose immédiatement à l'état de pureté, et on peut l'employer sans le soumettre à une nouvelle cristallisation. Il a pour formule



J'ai eu occasion également de préparer du paratungstate de lithium, que j'ai obtenu par une méthode identique à celle qui donne le paratungstate de potassium. Bien que ce corps se produise en cristaux très volumineux, sa préparation présente des difficultés, par suite de son extrême solubilité et de sa grande déliquescence; pour séparer ces cristaux des eaux-mères, j'ai employé avantageusement l'entonnoir conique que M. Tassilly a récemment inventé pour essorer en vase clos les corps altérables à l'air ⁽¹⁾.

Mes expériences ont été faites au laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne; j'adresse à M. Troost l'expression de ma très vive reconnaissance pour les encouragements de chaque jour, qu'il m'a donnés au cours de ce travail. J'exprime aussi mes meilleurs remerciements à M. Ditte, dont les précieux conseils m'ont décidé à entreprendre l'étude des bronzes de tungstène. Je remercie également MM. Ouvrard et Rigaut, qui m'ont donné en toutes circonstances les avis les plus bienveillants et le concours le plus affectueux.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XV, p. 274.

CHAPITRE I.

SUR QUELQUES PARATUNGSTATES DOUBLES.

I. — Action de l'ammoniaque sur les paratungstates alcalins.

De Marignac⁽¹⁾ avait entrepris l'étude des paratungstates doubles de sodium et d'ammonium, déjà ébauchée par Lotz⁽²⁾, dans l'espoir que l'analyse de ces sels pourrait permettre d'établir d'une façon certaine la constitution des paratungstates en général, puisque les bases devraient se partager par tiers ou par cinquièmes suivant que l'on adopte la formule de Lotz ou celle de Laurent. Plus tard, von Knorre⁽³⁾, poursuivant ses recherches dans le même but, fit connaître d'autres paratungstates doubles; enfin Gibbs⁽⁴⁾ en signala aussi quelques-uns. Ces sels étaient presque tous obtenus par réaction entre un tungstate neutre ou acide de sodium et un sel ammoniacal.

J'ai constaté que l'action directe de l'ammoniaque sur les paratungstates alcalins donne des combinaisons cristallisées, qui sont des paratungstates doubles⁽⁵⁾, ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

Paratungstate ammoniaco-potassique. — L'addition d'un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution concentrée de paratungstate de potassium détermine immédiatement la formation d'un précipité cristallisé. Ces cristaux, peu solubles à froid, se redissolvent facilement dans l'eau chaude, et la solution laisse déposer par refroi-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

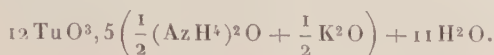
⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 819, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVI, p. 52.

⁽⁴⁾ *Amer. Chem. Jour.*, t. VII, p. 236.

⁽⁵⁾ *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1343, et t. CXXIII, p. 180.

dissement et concentration un sel répondant à la formule



	Calculé.	Trouvé.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
$12 \text{TuO}^3 \dots$	83,18	83,29	83,19	83,13	»	»
$\frac{5}{2} (\text{AzH}^4)^2\text{O}.$	3,88	3,59	3,57	3,52	3,57	3,69
$\frac{5}{2} \text{K}^2\text{O} \dots\dots$	7,02	7,56	7,61	7,78	»	»
$11 \text{H}^2\text{O} \dots\dots$	5,92	»	»	»	»	»
	100,00					

Ce sel perd 7 molécules d'eau à 100°, soit, pour deux expériences identiques 3,55 pour 100 (théorie 3,76).

Il se présente au microscope sous forme de lamelles rhomboïdales très minces, portant des modifications sur les angles et rappelant l'aspect des cristaux de paratungstate de potassium et de paratungstate d'ammonium prismatique; ces lamelles rhomboïdales agissent fortement sur la lumière polarisée et présentent des extinctions à 27° de l'axe d'allongement.

Ce corps résulte de l'union molécule à molécule des paratungstates d'ammonium et de potassium



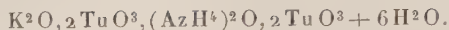
qui cristallisent en prismes tricliniques et sont isomorphes.

Les deux tungstates acides doubles de potassium et d'ammonium, signalés l'un par Margueritte (1) et l'autre par Laurent (2), n'ont aucune analogie avec le précédent. Le composé que Margueritte désignait sous le nom de *bitungstate double de potasse et d'ammoniaque* avait

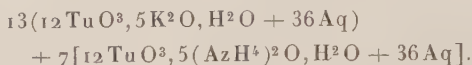
(1) *Loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

pour formule

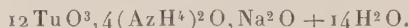


Celui de Laurent présentait une composition encore plus complexe



Du reste, Margueritte et Laurent n'ont indiqué ni le mode de préparation et les propriétés de ces tungstates acides, ni les résultats de leurs analyses.

Paratungstates ammoniaco-sodiques. — L'action de l'ammoniaque sur le paratungstate de sodium ne conduit pas au même résultat. En versant un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution concentrée de paratungstate de sodium, on obtient encore immédiatement un abondant précipité cristallisé, se redissolvant facilement dans l'eau chaude; la solution donne par concentration un sel de formule



	Calculé.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
12 Tu O ³	84,21	84,10	84,36	»
4 (Az H ⁴) ² O.....	6,29	6,31	6,36	6,44
Na ² O	1,88	2,32	2,21	»
14 H ² O.....	7,62	»	»	»
	100,00			

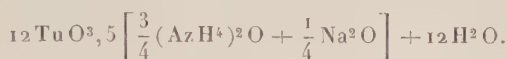
Ce sont des prismes rhomboïdaux, agissant faiblement sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 27° de l'axe d'allongement; ils perdent 12 molécules d'eau à 100°, soit 6,20 à 6,27 pour 100 (théorie 6,53).

Ce corps avait déjà été signalé par Gibbs, qui le prépare par l'action du phosphate d'ammonium sur le paratungstate de sodium en présence d'alcool.

En mélangeant deux dissolutions renfermant, l'une une molécule de tungstate neutre de sodium et l'autre deux molécules de chlorure d'ammonium, von Knorre avait obtenu un sel probablement identique, auquel il avait attribué la formule



Enfin les chiffres indiqués ci-dessus pour la composition du paratungstate ammoniaco-sodique que j'ai préparé se rapprochent beaucoup de ceux que de Marignac avait trouvés en analysant les cristaux de formule



Ces cristaux résultaient d'une double décomposition entre le paratungstate de sodium et le paratungstate d'ammonium, le premier étant en excès.

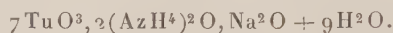
Lorsque l'on verse l'ammoniaque goutte à goutte dans le paratungstate de sodium, on constate que chaque goutte d'ammoniaque détermine un précipité, qui disparaît d'abord par l'agitation. Si l'on arrête l'action de l'ammoniaque au moment où ce précipité ne disparaît plus qu'avec difficulté et si l'on abandonne la liqueur à elle-même, il s'y forme une combinaison cristallisée, qui se redissout dans l'eau chaude, comme la précédente. La concentration de la solution donne naissance à un nouveau sel de formule



	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
12 TuO ³	83,50	83,26	83,39
3 (AzH ⁴) ² O...	4,68	5,18	5,15
2 Na ² O.....	3,72	3,42	3,45
15 H ² O.....	8,10	»	»
	100,00		

Ce sel perd 12 molécules d'eau à 100°, soit 6,11 à 6,34 pour 100 (théorie 6,47); il a déjà été obtenu par de Marignac dans la cristallisation du mélange des paratungstates de sodium et d'ammonium. D'après de Marignac, il cristallise en prismes orthorhombiques; j'ai observé que ces cristaux agissent fortement sur la lumière polarisée, et que les extinctions ont lieu à 36° de l'axe d'allongement.

En mélangeant des dissolutions de tungstate neutre de sodium et de chlorure d'ammonium à molécules égales, von Knorre a préparé un corps qui est probablement identique lui aussi au sel que je viens de décrire; car il a la même composition centésimale. D'après von Knorre, la formule de ce composé serait



En redissolvant dans l'eau et faisant cristalliser la combinaison résultant de l'action de l'ammoniaque sur un excès de paratungstate de sodium, j'ai constaté une fois la production du tungstate acide



	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
16TuO ₃	83,42	83,26	83,44
3(AzH ⁴) ² O...	3,51	3,47	3,66
3Na ² O.....	4,17	3,40	3,30
22H ² O.....	8,90	»	»
	100,00		

Ce sont des cristaux prismatiques, agissant sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 35° de l'axe d'allongement; ils perdent 15 molécules d'eau à 100°, soit 6,05 pour 100 (théorie 6,06).

Par sa composition, ce sel se rapproche du tungstate acide d'ammonium



décrit par de Marignac, et des tungstates



signalés par Laurent. Comme le tungstate acide observé par de Marignac, le tungstate double que je viens d'indiquer n'a été obtenu que d'une façon accidentelle, et je n'ai pas pu le reproduire à volonté.

Il ne m'a pas été possible de préparer un sel double par l'action de l'ammoniaque en excès sur le paratungstate de lithium. Par redissolution dans l'eau du précipité produit dans cette réaction et par concentration de la solution, je n'ai obtenu qu'une abondante cristallisation de paratungstate d'ammonium.

Analyse. — L'analyse de ces sels ne présente aucune difficulté. La dissolution du paratungstate double est précipitée par le nitrate mercureux, suivant la méthode indiquée par Berzélius. On doit avoir soin, après l'addition du réactif, de faire bouillir la liqueur et de neutraliser par l'ammoniaque la plus grande partie de l'acide azotique libre; il suffit pour cela d'ajouter l'ammoniaque goutte à goutte, en s'arrêtant au moment où le précipité prend une teinte noirâtre. Le tungstate mercureux, qui est complètement insoluble dans l'eau, est recueilli sur un filtre, et lavé avec de l'eau renfermant quelques gouttes de nitrate mercureux; en le calcinant on chasse le mercure, et l'acide tungstique reste comme résidu.

La liqueur filtrée renferme la base et l'excès de nitrate mercureux; elle est additionnée d'acide sulfurique et évaporée à sec. Par calcination du résidu en présence d'un peu de carbonate d'ammonium, on obtient le sulfate alcalin correspondant à la base.

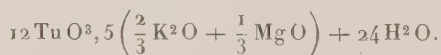
Une autre portion de matière bien identique doit être employée au dosage de l'ammoniaque, que l'on détermine par distillation avec la potasse, suivant la méthode habituelle.

II. — Action des sulfates métalliques sur le paratungstate de potassium.

Dans son Travail sur les tungstates acides, von Knorre ⁽¹⁾ décrit plusieurs paratungstates doubles, obtenus en faisant réagir par voie humide quelques sulfates métalliques sur le paratungstate de sodium; des sels analogues avaient été également obtenus par Lotz ⁽²⁾, au moyen de doubles décompositions entre le paratungstate d'ammonium et les sulfates de la série magnésienne.

J'ai constaté que les sulfates métalliques peuvent quelquefois réagir de la même façon sur le paratungstate de potassium; mais l'étude des produits de la réaction est beaucoup plus difficile que dans le cas des sels de sodium ou d'ammonium, à cause de la moindre solubilité du paratungstate de potassium. Il m'a été possible néanmoins d'obtenir par cette méthode les paratungstates doubles suivants ⁽³⁾ :

Paratungstate de potassium et de magnésium. — Cette combinaison se prépare en mélangeant deux dissolutions renfermant des poids moléculaires égaux de paratungstate de potassium et de sulfate de magnésium. Par concentration le sel double se dépose. Il est presque insoluble dans l'eau froide; mais on peut le redissoudre dans l'eau chaude, ce qui permet de le purifier par une nouvelle cristallisation. Le produit ainsi obtenu répond à la formule



⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 620.

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
12 Tu O ³	77,42	77,28	76,86
$\frac{10}{3}$ K ² O	8,71	9,04	8,92
$\frac{5}{3}$ Mg O	1,86	2,09	2,41
24 H ² O	12,01	11,60	11,89
	100,00	100,01	100,08

Ce sont des cristaux qui, au microscope, ont l'aspect de prismes affectant parfois la forme de tables hexagonales; ils agissent énergiquement sur la lumière polarisée, et présentent des extinctions parallèles à la direction des axes. Ils perdent 17 molécules d'eau à 100°, soit 8,40 pour 100 (théorie 8,50).

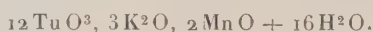
Analyse. — On additionne la dissolution de ce sel de nitrate mercureux, pour séparer l'acide tungstique à l'état de tungstate mercureux insoluble. La liqueur filtrée, qui renferme la potasse et la magnésie avec un excès de nitrate mercureux, est évaporée au bain-marie dans une capsule en porcelaine; on transforme les nitrates en chlorures par addition d'acide chlorhydrique, et l'on calcine légèrement pour chasser l'excès d'acide. On reprend le résidu par un peu d'eau, additionnée d'oxyde rouge de mercure bien délayé et en quantité telle que son oxygène soit plus que suffisant pour transformer en magnésie tout le chlorure de magnésium; après une nouvelle évaporation au bain-marie, on couvre la capsule, et l'on chauffe peu à peu au rouge jusqu'au moment où l'excès d'oxyde de mercure commence à se volatiliser. On reprend par l'eau chaude; la magnésie et l'oxyde de mercure non décomposé restent insolubles, tandis que la potasse entre en dissolution à l'état de chlorure double de mercure et de potassium. La magnésie est recueillie sur un filtre, lavée avec un peu d'eau chaude, et calcinée. Cette méthode, due à Berzélius, est indiquée par

Fresenius comme le meilleur procédé pour effectuer la séparation de la magnésie d'avec la potasse et la soude.

La liqueur filtrée, additionnée d'acide sulfurique, est évaporée à sec; on calcine et pèse le sulfate de potassium qui reste comme résidu. Ce sulfate de potassium renferme une très petite quantité de magnésie et de sulfate de magnésium; il faut le redissoudre dans l'eau, filtrer pour séparer une trace de magnésie, et précipiter la dissolution par le phosphate de sodium en présence d'ammoniaque. On transforme ainsi en phosphate ammoniaco-magnésien la magnésie qui était restée à l'état de sulfate dans le sulfate de potassium. Du poids de pyrophosphate de magnésium correspondant, on déduit les proportions relatives de sulfate de magnésium et de magnésie.

La quantité d'eau renfermée dans le sel double est déterminée à part par calcination sur une portion de matière bien identique à celle qui a servi au dosage de l'acide tungstique et des bases.

Paratungstate de potassium et de manganèse. — En mélangeant deux dissolutions renfermant des poids moléculaires égaux de paratungstate de potassium et de sulfate de manganèse, on obtient instantanément la formation d'un précipité blanc jaunâtre, en cristaux microscopiques complètement insolubles dans l'eau. Après un lavage prolongé à l'eau chaude, ce sel répond à la formule



	Calculé.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
12 Tu O ³	79,63	79,58	79,72	80,09
3 K ² O	8,07	7,79	»	»
2 Mn O	4,06	4,74	4,40	»
16 H ² O	8,24	8,05	8,10	»
	100,00	100,16		

Ce sont des prismes rhomboïdaux incolores, présentant

des modifications sur les arêtes, très réfringents, et agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Ils perdent 10 molécules d'eau à 100°, soit 5,21 pour 100 (théorie 5,15).

Analyse. — Pour analyser ce sel, il faut l'attaquer dans un creuset de platine bien couvert par environ trois fois son poids de carbonate de sodium. Lorsqu'on redissout dans l'eau la masse fondue, tout le manganèse reste insoluble à l'état de carbonate mélangé d'oxyde. On recueille sur un filtre cette matière insoluble, on la lave à l'eau, puis on la transforme par calcination en oxyde salin de manganèse que l'on pèse.

L'acide tungstique et la potasse se dosent facilement dans la liqueur filtrée. Il suffit d'acidifier celle-ci avec de l'acide nitrique et d'y ajouter ensuite un excès de nitrate mercurieux. Le tungstate mercurieux est recueilli sur un filtre, lavé et transformé par calcination en acide tungstique, suivant la méthode ordinaire.

Après séparation du tungstate mercurieux, la liqueur filtrée et les eaux de lavage sont additionnées de quelques gouttes d'acide sulfurique et évaporées à sec; on calcine légèrement en ne dépassant pas la température suffisante pour chasser l'excès de mercure. Le résidu de la calcination est repris par l'eau et la potasse est dosée dans la liqueur au moyen du chlorure de platine; le procédé au formiate de sodium de MM. Corenwinder et Contamine est applicable dans ce cas et fournit de bons résultats.

Il se forme également une combinaison légèrement soluble dans l'eau lorsqu'on verse une dissolution de sulfate de zinc dans une dissolution de paratungstate de potassium; mais les cristaux de ce sel double sont toujours souillés par du paratungstate de potassium qui cristallise en même temps.

Par l'action du sulfate de cadmium sur le paratungstate de potassium, c'est un précipité amorphe et insoluble qui

prend naissance. Il en est de même avec la plupart des autres sulfates métalliques; mais ces sels doubles insolubles sont le plus souvent mélangés d'acide tungstique, surtout lorsque la solution du sulfate est acide.

CHAPITRE II.

SUR QUELQUES PRODUITS DE RÉDUCTION DES PARATUNGSTATES (BRONZES DE TUNGSTÈNE).

I. — Action de l'hydrogène et de l'étain sur les paratungstates de potassium et de sodium.

Action de l'hydrogène. — En soumettant à l'action de l'hydrogène du tungstate acide de sodium chauffé au rouge, Wöhler avait obtenu des cristaux cubiques possédant l'éclat et la couleur de l'or métallique ⁽¹⁾. Wöhler considérait cette combinaison comme un bitungstite de sodium $\text{Na}^2\text{O}, 2\text{TuO}^2$; mais, quelques années plus tard, Malaguti démontra que cette formule était inexacte et que le composé en question était ce qu'il appela un *tungstate de sodium et de tungstène*, de formule



Par ce résultat, Malaguti prouvait qu'il existe des tungstates doubles formés par des combinaisons d'acide tungstique avec le bioxyde de tungstène et un alcali; on donna à ces *tungstates tungsto-alcalins* le nom de *bronzes de tungstène*, pour rappeler leurs couleurs éclatantes.

Peu de temps après les travaux de Malaguti, Laurent

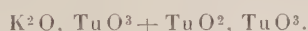
(¹) *Pogg. Ann.*, t. II, p. 350, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXIX, p. 46; 1825.

(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LX, p. 271; 1835.

prépara par la méthode de Wöhler un produit de réduction du tungstate acide de potassium, qu'il obtenait en petites aiguilles d'un rouge violacé cuivreux très foncé, ressemblant à de l'indigo sublimé ⁽¹⁾. Mais Laurent ne donne aucune indication sur la composition de ce corps, qu'il n'avait pas analysé. J'ai donc pensé qu'il y avait lieu de reprendre avec soin l'action de l'hydrogène sur le tungstate acide de potassium.

Le paratungstate de potassium sur lequel j'ai opéré a été disposé dans des nacelles en porcelaine placées elles-mêmes dans un tube de verre peu fusible; j'ai fait passer dans le tube un courant lent d'hydrogène, en chauffant au rouge à température aussi élevée que possible et presque jusqu'à la fusion du verre. L'expérience doit durer environ trois quarts d'heure. En cassant le tube de verre après refroidissement, on trouve dans les nacelles une matière violette à reflets rougeâtres, que l'on traite successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de carbonate de potassium à 50 pour 100. Le produit est ensuite lavé une dernière fois à l'eau chaude. Tous ces lavages doivent être très prolongés pour que la purification soit complète.

Ce corps se présente en petits prismes de couleur rouge violacé avec des reflets cuivreux. Vus au microscope, ces prismes ressemblent à des cristaux de permanganate de potassium; ils sont complètement opaques et se conservent à l'air sans altération. Ils me paraissent bien identiques aux aiguilles signalées par Laurent. Leur composition correspond, du reste, à celle du composé à base de soude obtenu par Wöhler; d'après mes analyses, la formule est



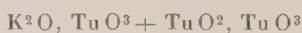
(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LXVII, p. 219; 1838.

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
K ² O	12,14	12,37	11,51
3 Tu	71,32	71,36	71,95
8 O	16,54	»	»
	100,00		

En soumettant le paratungstate de potassium à l'action de l'hydrogène à une température beaucoup plus basse (rouge naissant), j'ai obtenu un mélange du corps précédent avec une grande quantité de bioxyde de tungstène et d'oxyde bleu de tungstène; dans ces conditions, la purification du produit est impossible.

Enfin, en chauffant au rouge vif le paratungstate de potassium dans l'hydrogène et faisant l'expérience dans un tube de porcelaine, je n'ai retrouvé dans les nacelles que du tungstène métallique cristallin très brillant. C'est là, du reste, une méthode de préparation du tungstène indiquée par Wöhler ⁽¹⁾ et l'un des meilleurs moyens pour obtenir de petites quantités de ce métal.

En résumé, il résulte des expériences précédentes que lorsqu'on chauffe du paratungstate de potassium dans l'hydrogène, on obtient d'abord à basse température de l'oxyde bleu de tungstène et du bioxyde de tungstène. A température plus élevée, le bronze de tungstène



prend naissance; et il est assez facile de n'obtenir que ce composé, si l'on opère bien exactement à la température déterminée. Enfin, au rouge vif, ce bronze de tungstène est réduit à son tour, avec formation de tungstène métallique ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. II, p. 345.

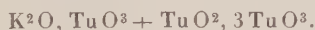
⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 57.

J'ai essayé de réduire par l'hydrogène, dans les mêmes conditions, le molybdate acide de potassium



Cette opération n'a donné aucun résultat; en soumettant le molybdate fondu à l'action de l'hydrogène pendant peu de temps et à température modérée, il se forme seulement une réduction très faible à la surface du sel en fusion. Ce n'est qu'en prolongeant l'expérience et en portant la température au rouge vif qu'on arrive à réduire le molybdate acide; mais il se produit du bioxyde de molybdène, ainsi que l'ont démontré Svanberg et Struve.

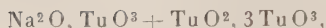
Action de l'étain. — On obtient un tungstate tungstopotassique de composition différente en réduisant le tungstate acide de potassium par l'étain. L'expérience se fait très facilement en chauffant pendant une heure du paratungstate de potassium avec un petit morceau d'étain; l'opération doit être effectuée dans un creuset en porcelaine, porté dans un four à moufle à une température suffisante pour fondre le tungstate. La masse fondue est traitée comme précédemment par l'eau, l'acide chlorhydrique et le carbonate de potassium. Après lavage à l'eau chaude, il reste une matière pulvérulente, de couleur bleue très foncée; au microscope, on reconnaît que cette substance est constituée par des cristaux prismatiques, complètement opaques. Ils répondent à la formule



	Calculé.	Trouvé.
K ² O	7,59	7,33
5Tu.....	74,31	75,21
14O.....	18,10	»
	100,00	

Par sa constitution, ce sel se rapproche du bronze de

tungstène



qui se présente également en cristaux bleus prismatiques, et qui a été obtenu par Philipp, en fondant avec de l'étain pendant peu de temps, un tungstate acide de sodium ⁽¹⁾.

Mais il faut avoir soin, pour préparer ces deux corps, de ne pas prolonger l'action de l'étain sur le tungstate acide en fusion. Dans la préparation du sel de sodium surtout, l'expérience doit être de très courte durée; Philipp a montré que, si l'on maintient pendant quelque temps en fusion tranquille du tungstate acide de sodium avec de l'étain, on ne retrouve plus la même combinaison.

C'est le sel de Wöhler $\text{Na}^2\text{O}, \text{TuO}^3 + \text{TuO}^2, \text{TuO}^3$ qui prend naissance; cette remarque avait déjà été faite antérieurement par Wright ⁽²⁾. D'après Wright, les cristaux formés dans la fusion du paratungstate de sodium avec l'étain sont cubiques et ont même formule que ceux obtenus au moyen de l'hydrogène; mais ils sont de couleur bleue ou de couleur pourpre.

Les résultats donnés par ces deux savants étant contradictoires, j'ai repris l'étude de la réduction du paratungstate de sodium au moyen de l'étain. Deux expériences ont été faites dans des conditions différentes.

Le paratungstate de sodium a d'abord été fondu avec un petit morceau d'étain, au moyen d'une lampe à gaz, à température aussi basse que possible, pendant un quart d'heure. Dans ces conditions, on obtient, après purification, des cristaux bleus prismatiques, opaques, ayant 1^{mm} à 2^{mm} de longueur, avec une trace de cristaux cubiques jaune d'or. Les cristaux prismatiques répondent bien à la formule indiquée par Philipp, ainsi que le prouve mon

⁽¹⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 499, et *Bull. Soc. chimique*, t. XXXVIII, p. 253; 1882.

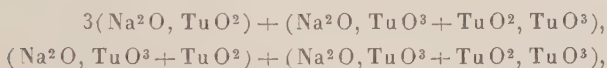
⁽²⁾ *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIX, p. 221; 1851.

analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Na ² O.....	5,14	5,63
5Tu.....	76,29	76,01
14O.....	18,57	»
	100,00	

Dans une autre expérience, du paratungstate de sodium a été chauffé avec un petit morceau d'étain, au four à moufle, pendant une heure. La réduction a été plus complète, et j'ai trouvé après purification un mélange de cristaux prismatiques bleus et de cristaux cubiques jaune d'or et rouge pourpre; il y avait également avec ces substances un peu de bioxyde de tungstène et même une petite quantité de tungstène métallique.

Les produits, qui prennent naissance lorsqu'on maintient en fusion pendant longtemps du paratungstate de sodium et de l'étain, renferment donc toujours plusieurs substances absolument distinctes. Les formules



par lesquelles Philipp voulait représenter des variétés jaune d'or et jaune rouge, n'ont donc aucune espèce de vraisemblance; car elles résultent d'analyses faites sur des matières non homogènes.

En examinant avec soin le tungstate tungsto-potassique préparé par l'étain, on observe parfois aussi quelques prismes rouges violacés, semblables aux cristaux obtenus par réduction au moyen de l'hydrogène; mais ces cristaux sont en quantité excessivement petite. J'ai cherché en vain à les obtenir en proportion plus notable par une action prolongée de l'étain sur le paratungstate de potassium fondu. En augmentant la durée de l'expérience, il se produit une réduction totale du sel de potassium; après six heures de chauffe, j'ai trouvé une poudre grisâtre

formée par un mélange de tungstène métallique et de bioxyde d'étain cristallisé.

II. — Action des agents réducteurs sur le paratungstate de lithium.

Action de l'hydrogène. Préparation du bioxyde de tungstène cristallisé. — Le paratungstate de lithium est réduit par l'hydrogène comme les sels correspondants de sodium et de potassium; mais le produit de la réduction est tout à fait différent (¹).

Le paratungstate de lithium sur lequel j'ai opéré était distribué dans des nacelles en porcelaine, placées elles-mêmes dans un tube de verre, et était chauffé dans l'hydrogène pendant trois quarts d'heure, à une température voisine de la fusion du verre. Après refroidissement, il reste dans les nacelles une matière brune, qui est traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 pour 100; le produit doit être lavé très soigneusement à l'eau chaude.

On obtient ainsi une poudre brune, à reflets métalliques cuivreux, composée de cristaux très petits et complètement opaques. Ces cristaux présentent au microscope des pointements d'apparence octaédrique; ils semblent appartenir au système régulier. C'est du *bioxyde de tungstène*, de formule TuO^2 .

	Calculé.	Trouvé,	
		I.	II.
Tu	85,19	85,35	85,37
O ²	14,81	»	»
	100,00		

Cette méthode permet d'obtenir de grandes quantités

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 512.

de bioxyde de tungstène; le paratungstate de lithium anhydre, qui sert de matière première, renferme en effet 94, 89 pour 100 d'acide tungstique. De plus, la réduction du paratungstate de lithium par l'hydrogène donne du bioxyde brun de tungstène pur; ce qu'il est difficile d'obtenir en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène au rouge sombre, suivant le mode de préparation habituel. Par ce dernier procédé, on n'obtient pas toujours un produit de composition constante; car suivant la température et suivant la durée de l'expérience, la réduction peut être incomplète, ou, au contraire, il peut y avoir formation d'une petite quantité de tungstène métallique.

Le bioxyde de tungstène préparé par réduction du paratungstate de lithium n'est attaqué par les acides chlorhydrique, sulfurique et par les solutions alcalines concentrées ni à chaud, ni à froid; on voit donc que dans la préparation des bronzes de tungstène à base de potasse ou de soude, il est absolument nécessaire d'éviter la formation de ce bioxyde en opérant dans les conditions de température convenables, que j'ai indiquées précédemment.

L'acide azotique oxyde lentement à froid le bioxyde de tungstène, avec formation d'acide tungstique.

Chauffé au rouge, dans un courant d'oxygène, le bioxyde de tungstène brûle en se transformant en acide tungstique. Cet acide tungstique est absolument pur; au microscope, il a une apparence cristalline. Ce fait est analogue à celui qu'on observe toutes les fois que l'acide tungstique est préparé par calcination d'un tungstate d'ammoniaque cristallisé; l'acide obtenu semble lui-même cristallisé.

En résumé, le paratungstate de lithium est réduit au rouge par l'hydrogène avec formation de bioxyde de tungstène; la réduction du sel de lithium est donc plus complète que la réduction des sels correspondants de sodium et de potassium.

Action de l'étain. — Pour obtenir un bronze de tung-

stène avec le paratungstate de lithium, il faut faire réagir sur ce corps un agent réducteur autre que l'hydrogène. Scheibler avait signalé la production de tables quadrangulaires bleues par l'action de l'étain sur le tungstate de lithium fondu ⁽¹⁾. Longtemps après, von Knorre en reprit l'étude; il dit que ce composé bleu renferme *peut-être*



Ces faits présentant peu de netteté, j'ai répété cette expérience, en faisant une analyse précise du produit de la réaction.

Du paratungstate de lithium a été chauffé pendant une heure avec un petit morceau d'étain; l'opération a été faite dans un creuset en porcelaine, placé lui-même dans un four à moufle et porté au rouge vif. La masse fondue doit encore être traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 pour 100; après un dernier lavage à l'eau chaude, il reste une poudre de couleur bleue très foncée, composée de prismes microscopiques, complètement opaques.

L'analyse que j'ai faite de cette substance a confirmé la formule $\text{Li}^2\text{Tu}^5\text{O}^{15}$, que l'on peut écrire



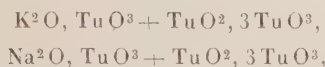
	Calculé.	Trouvé.
Li^2O	2,56	2,55
5Tu	78,36	78,19
14O	19,08	»
	100,00	

Ce corps présente la plus grande analogie avec les com-

(¹) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 204; t. LXXXIII, p. 273, et *Répertoire de Chimie pure*, juillet 1862, p. 251.

(²) *Journ. für prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXVII, p. 49, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 626.

posés



dont j'ai parlé précédemment.

Je ferai remarquer, en terminant, que les produits de réduction des paratungstates alcalins obtenus au moyen de l'étain ne sont pas toujours rigoureusement purs. Ils renferment quelquefois une très petite quantité de bioxyde d'étain cristallisé, qui apparait au microscope avec la forme caractéristique des cristaux de cassitérite. La proportion de bioxyde d'étain varie suivant le tungstate alcalin employé. A peu près insignifiante dans la réduction du paratungstate de lithium et dans celle du paratungstate de sodium, elle est, au contraire, appréciable dans le cas du sel de potassium; la quantité de bioxyde d'étain mélangée au tungstate tungsto-potassique peut atteindre 1,5 à 2 pour 100. Il résulte de cette remarque que la réduction par l'hydrogène peut seule fournir avec certitude des bronzes de tungstène d'une pureté absolue.

Action de l'électrolyse. Préparation du tungstène cristallisé. — A la suite de ces expériences, il me restait à étudier l'action de l'électrolyse sur le tungstate acide de lithium en fusion. L'électrolyse des paratungstates de sodium et de potassium donne naissance à des tungstates tungsto-alcalins, ainsi que l'ont établi les travaux de Zettnow ⁽¹⁾, Scheibler ⁽²⁾, Philipp ⁽³⁾ et von Knorre ⁽⁴⁾; avec le sel de lithium, le résultat est différent. L'opération s'effectue facilement de la façon suivante :

Du paratungstate de lithium, fondu dans un creuset en

(¹) *Pogg. Ann.*, t. CXXX, p. 16 et 634, et *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 37 et 174; 1867.

(²) *Loc. cit.*

(³) *Loc. cit.*

(⁴) *Loc. cit.*

porcelaine et porté à une température d'environ 1150° ⁽¹⁾, est soumis, pendant trois ou quatre heures, à l'action d'un courant électrique de 2,6 à 3 ampères et 15 volts; les électrodes doivent être en platine. Il faut avoir soin de soumettre le produit de la fusion à un refroidissement aussi lent que possible. La masse fondue doit ensuite être traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 pour 100; après un dernier lavage à l'eau chaude, il reste une substance cristallisée. C'est du tungstène, mélangé avec une certaine quantité de platine (jusqu'à 6 pour 100); le platine provient des électrodes, qui sont attaquées par la lithine fondue ⁽²⁾. Mais, si l'expérience a été bien faite, les cristaux sont de dimensions suffisantes pour qu'il soit possible de les prendre un à un et de les isoler ainsi à l'état de pureté. Leur analyse m'a donné

Tungstène..... 99,64

Propriétés. — Le tungstène ainsi obtenu se présente en aiguilles terminées par des pointements, opaques, d'un bel éclat métallique gris d'acier, et d'apparence prismatique. Ces aiguilles, qui peuvent atteindre 4^{mm} ou 5^{mm} de longueur, ont quelque analogie avec les aiguilles de silicium. Les cristaux de tungstène ne sont pas magnétiques; leur densité à 0° est de 18,68. Ils sont cassants, faciles à pulvériser, et assez durs pour rayer l'acier; mais ils ne rayent pas le verre.

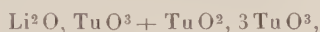
Chauffé dans un courant d'oxygène, le tungstène brûle en se transformant en acide tungstique. Cet acide tungstique a conservé la forme des cristaux de tungstène et a

(¹) Cette température a été déterminée au moyen du couple thermo-électrique de M. Le Chatelier.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 755.

l'apparence d'un produit cristallisé; ce fait est analogue à celui qui a été signalé précédemment à propos de l'oxydation du bioxyde de tungstène.

Dans la préparation du tungstène par électrolyse du paratungstate de lithium, il faut avoir soin de faire passer le courant électrique pendant le refroidissement tant que la masse fondue n'est pas complètement solidifiée. Si l'on arrête le courant pendant que le sel est encore en fusion, le tungstène formé joue le rôle de réducteur vis-à-vis du tungstate acide qui n'a pas été décomposé. En traitant la masse fondue par l'eau, l'acide chlorhydrique et la lithine, on ne retrouve plus de tungstène. Le produit qui a pris naissance est le bronze de tungstène bleu



signalé précédemment dans l'action de l'étain sur le tungstate acide de lithium; les différents échantillons de ce sel que j'ai préparés renfermaient 78,49 à 78,83 pour 100 de tungstène (théorie : 78,36). Ce bronze de tungstène est mélangé avec du bioxyde brun de tungstène, qui se présente en fragments plus volumineux, ayant conservé la forme des cristaux de tungstène produits pendant l'électrolyse.

Le paratungstate de sodium, maintenu en fusion avec du tungstène métallique, est réduit de la même façon; après traitement de la masse fondue, on trouve des prismes bleus, mélangés avec quelques cristaux rouge pourpre et semblables à ceux obtenus par la fusion du tungstate acide de sodium avec l'étain.

Les sulfates de potassium et de sodium se transforment en sulfures par leur fusion prolongée avec du tungstène métallique. Tous ces faits mettent en évidence les propriétés réductrices de ce métal.

J'ai essayé, pour la préparation du tungstène cristallisé, d'employer des électrodes en platine iridié à 25 pour 100

d'iridium. Le platine iridié ne résiste pas mieux que le platine à l'action de la lithine; il a de plus l'inconvénient d'être très cassant. L'emploi d'électrodes en fer ne donne pas non plus de bons résultats, le fer étant attaqué très rapidement par le tungstate en fusion.

Zettnow avait obtenu autrefois du tungstène métallique en faisant passer un courant électrique dans du tungstate de sodium fondu; mais le tungstène préparé de cette façon était noir et pulvérulent. La plupart des autres méthodes de préparation du tungstène donnent également des produits amorphes. Seul le procédé de Wöhler, qui consiste à réduire par l'hydrogène un tungstate acide de potassium, fournit un tungstène cristallin ⁽¹⁾; à l'aide d'un très fort grossissement, j'ai pu observer, au milieu de ces grains cristallins, quelques cristaux en forme d'aiguilles, qui présentent la plus grande analogie avec celles du tungstène obtenu par l'électrolyse du paratungstate de lithium.

L'électrolyse du sel de lithium ne permet d'obtenir que de petites proportions de métal. Il en est de même, du reste, avec tous les autres procédés, sauf pourtant celui de M. Moissan, qui a montré qu'on pouvait, au moyen du four électrique, préparer de grandes quantités de tungstène fondu ⁽²⁾.

III. Méthode générale d'analyse des tungstates tungsto-alcalins.

L'analyse de ces corps présente quelques difficultés. En effet, on n'arrive pas à doser l'acide tungstique en attaquant la matière directement par le carbonate de sodium, reprenant par l'eau, et précipitant par le nitrate mercurieux la dissolution préalablement acidifiée au moyen de l'acide nitrique; le tungstate mercurieux ainsi précipité ne

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 13.

corrèspnd pas à la totalité du tungstène contenu dans le tungstate tungsto-alkalin. Lorsqu'on opère de cette façon, du bioxyde de tungstène reste en solution; on le retrouve sous forme d'une poudre brune insoluble, après séparation du tungstate mercurieux, en évaporant à sec la liqueur filtrée et les eaux de lavage, calcinant pour chasser l'excès de mercure, et redissolvant le résidu dans l'eau. C'est peut-être à ce fait qu'est due l'erreur d'analyse commise par Wölher, qui décrivit, en 1825, comme un bitungstite de sodium Na^2O , 2TuO^2 le tungstate tungsto-sodique de formule Na^2O , $\text{TuO}^3 + \text{TuO}^2$, TuO^3 .

Malaguti avait réussi à analyser ce tungstate tungsto-sodique en le fondant avec du soufre dans un creuset de porcelaine, et reprenant par l'eau régale pour séparer l'acide tungstique. Cette méthode est délicate; même en répétant plusieurs fois la fusion avec le soufre, on ne peut jamais être absolument certain d'attaquer la matière complètement. Elle est surtout difficile à employer quand la substance à analyser ne fond pas; ce qui est le cas de presque tous les corps que j'ai étudiés.

J'ai pensé que la méthode la plus simple était d'oxyder le produit de réduction en le brûlant dans l'oxygène; le procédé suivant s'applique dans presque tous les cas, quelle que soit la base. On pèse dans une nacelle en porcelaine un poids P de matière, qui est chauffé au rouge dans un courant d'oxygène; on détermine l'augmentation de poids p . Le produit d'oxydation $P + p$ est attaqué par le carbonate de sodium en fusion; on reprend par l'eau la masse fondue, on acidifie la liqueur par l'acide nitrique, et l'on précipite l'acide tungstique au moyen du nitrate mercurieux. Le tungstate mercurieux est recueilli sur un filtre, lavé et calciné. Le résidu de la calcination représente l'acide tungstique p' renfermé dans le mélange $P + p$; on en déduit la proportion de tungstène correspondant au poids P de matière. La différence $(P + p) - p'$ donne le poids de la base.

Parfois la substance soumise à l'analyse fixe une grande quantité d'oxygène en brûlant, et subit de ce fait une augmentation de volume considérable; c'est ce qui arrive lorsqu'on oxyde du tungstène métallique. On ne peut pas alors faire l'opération dans une nacelle en porcelaine; car la matière se boursoufle, et l'acide tungstique formé sort de la nacelle. Il faut se servir d'un creuset de platine, muni d'un couvercle en platine percé d'un trou, à travers lequel passe un tube également en platine qui amène l'oxygène (creuset de Rose).

Comme exemple d'application de cette méthode, voici la marche de l'analyse du tungstène cristallisé dont j'ai donné le résultat plus haut : 0^{gr},3805 de tungstène se sont transformés par combustion dans l'oxygène en 0^{gr},478 d'acide tungstique. Après attaque de cet acide par le carbonate de sodium et dissolution de la masse fondue dans l'eau, la liqueur a été acidulée par l'acide nitrique et additionnée de nitrate mercurieux; le tungstate mercurieux ainsi précipité s'est décomposé par la calcination en donnant le même poids 0^{gr},478 d'acide tungstique, correspondant à 99,64 pour 100 de tungstène. Ainsi le poids d'acide tungstique formé par l'oxydation du métal dans l'oxygène est bien identique au poids d'acide tungstique obtenu par la calcination du tungstate mercurieux. Cette analyse prouve donc que le tungstène s'oxyde bien en totalité par sa combustion dans l'oxygène, et d'autre part, elle établit la rigoureuse exactitude du mode de dosage de l'acide tungstique par précipitation au moyen du nitrate mercurieux (méthode de Berzélius).

On peut encore doser l'acide tungstique dans les bronzes de tungstène au moyen de la méthode de Scheele, en opérant de la façon suivante. Après oxydation de la substance dans l'oxygène et attaque par le carbonate de sodium, on redissout dans l'eau la masse fondue. La dissolution du tungstate est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique;

on fait bouillir pendant quelque temps, et l'on évapore à sec. On reprend par l'eau bouillante, on filtre, et on lave l'acide tungstique avec de l'eau renfermant un peu de chlorure d'ammonium. Il faut avoir soin d'évaporer de nouveau à siccité les eaux de lavage additionnées d'acide chlorhydrique; en reprenant le résidu par l'eau, on retrouve le plus souvent un peu d'acide tungstique. L'acide tungstique ainsi obtenu est séché et calciné.

Il y a pourtant un cas dans lequel la méthode est d'application délicate; c'est lorsque la matière à analyser fond à basse température, en grimpant après les parois des vases. Cela se produit avec le tungstate tungsto-sodique de Wöhler. Afin d'éviter, des pertes, il est alors préférable d'employer le procédé de fusion avec le soufre, que Malaguti avait imaginé précisément en vue de l'analyse de ce sel.

IV. — Action de l'hydrogène sur le paratungstate de baryum.

On peut aussi obtenir des produits de réduction avec les tungstates acides alcalino-terreux. La matière première la plus facile à employer pour ces recherches est le paratungstate de baryum, qui est le seul des paratungstates alcalino-terreux dont la composition soit établie d'une façon rigoureuse. C'est un sel blanc, cristallin, complètement insoluble dans l'eau froide et très légèrement soluble dans l'eau bouillante; il a été étudié par von Knorre, qui le prépare en mélangeant deux dissolutions chaudes de paratungstate de sodium et de chlorure de baryum ⁽¹⁾. Von Knorre lui attribue la formule



Mais on peut tout aussi bien représenter la composition

(¹) *Deuts. Chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 326, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XLV, p. 363.

de ce sel par la formule



Le paratungstate de baryum est difficile à laver; car il passe toujours à travers les filtres, et les lavages ne peuvent pas être prolongés pendant longtemps. Pour être certain d'avoir une matière première bien exempte de sels de soude, j'ai dû chercher un autre mode de préparation de ce tungstate acide; l'action de l'eau de baryte sur une solution de paratungstate d'ammonium m'a fourni du paratungstate de baryum beaucoup plus facile à laver et très pur.

Ce composé étant infusible, on ne peut pas le soumettre à l'action de l'étain, ni à l'électrolyse; le seul procédé qui puisse conduire à un résultat est la réduction au moyen de l'hydrogène. L'expérience se fait de la façon suivante :

Le paratungstate de baryum en poudre est placé dans un tube de verre peu fusible, et chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène pendant trois quarts d'heure. Le produit bleu ainsi obtenu est de nouveau pulvérisé et soumis à l'action de l'hydrogène, à la même température, pendant trois quarts d'heure. La matière est ensuite traitée à deux reprises différentes par une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique; la liqueur acide doit être évaporée chaque fois à siccité au bain-marie. Le résidu de la dernière évaporation est lavé à l'eau à plusieurs reprises, puis chauffé avec une dissolution concentrée d'ammoniaque. Après un dernier lavage très prolongé à l'eau chaude, il reste une substance amorphe, de couleur bleue foncée. C'est un tungstate tungsto-barytique répondant à la formule



	Calculé.	Trouvé.
BaO.....	11,80	11,64
5Tu.....	70,93	71,70
14O.....	17,27	»
	100,00	

Analyse. — La matière est chauffée dans un courant d'oxygène, et le produit de l'oxydation est fondu avec du carbonate de sodium. On reprend par l'eau la masse fondue; on ajoute successivement à la liqueur de l'acide nitrique, qui dissout le carbonate de baryum, puis du nitrate mercureux qui précipite l'acide tungstique. Après séparation du tungstate mercureux, on précipite la baryte à l'état de sulfate dans la liqueur filtrée et les eaux de lavage.

CHAPITRE III.

SUR LES COMBINAISONS ZIRCONOTUNGSTIQUES.

De toutes les propriétés des paratungstates alcalins, la plus remarquable est celle que possèdent ces corps de dissoudre à l'ébullition certains oxydes métalliques insolubles, pour former des combinaisons mixtes. Les composés les plus intéressants obtenus de cette façon sont les silicotungstates de de Marignac ⁽¹⁾ et les platinotungstates de Gibbs ⁽²⁾.

Je me suis proposé de rechercher si de nouveaux composés mixtes de l'acide tungstique ne pourraient pas être préparés, en faisant réagir sur les paratungstates les hydrates et les oxydes gélatineux analogues à l'acide silicique.

Je devais tout d'abord essayer de dissoudre dans les paratungstates l'hydrate titanique, qui présente tant d'analogie avec la silice gélatineuse. L'hydrate titanique gélatineux, précipité du chlorure de titane par le carbonate

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LXIX, p. 81; 1863, et 4^e série, t. III, p. 5; 1864.

⁽²⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, t. XX, p. 1384.

de potassium ⁽¹⁾, se dissout, en effet, en très petite quantité dans les solutions bouillantes de paratungstate de potassium. Le sel qui se dépose par concentration de la liqueur renferme un peu d'acide titanique; mais cette proportion d'acide titanique n'est pas constante (0,7 à 1,6 pour 100); et, déduction faite de cet acide, la composition de la substance est rigoureusement celle du paratungstate qui a servi de point de départ. Il semble donc qu'il s'agisse là, non d'une véritable combinaison, mais d'un simple phénomène de dissolution de l'acide titanique dans le paratungstate alcalin.

L'hydrate titanique se dissout également dans les solutions bouillantes de paratungstate d'ammonium. Mais, par concentration de la liqueur, l'acide titanique se dépose; finalement il cristallise du métatungstate d'ammonium, provenant de la transformation du paratungstate à l'ébullition, et se présentant en gros cristaux octaédriques. Cette fois encore, ce sel renferme une petite quantité d'acide titanique (1,8 pour 100), tout en ayant, déduction faite de cet acide, la composition centésimale exacte du métatungstate d'ammonium, dont il a toutes les propriétés; il s'agit comme précédemment d'une simple dissolution d'acide titanique dans le tungstate acide.

En faisant bouillir l'hydrate titanique avec le paratungstate de sodium, je n'ai pas constaté de dissolution; le liquide concentré laissait déposer des cristaux de paratungstate de sodium inaltéré, ainsi que je l'ai vérifié par de nombreuses analyses.

Il semble donc résulter de ces expériences que par l'ébullition avec les paratungstates l'acide titanique ne forme pas de combinaisons définies. Néanmoins il se dis-

(1) Le chlorure de titane que j'avais employé avait été obtenu au moyen du chlorure de titane du commerce, purifié par agitation avec du mercure et soumis ensuite à la distillation.

sout en très petite quantité dans les tungstates acides de potassium et d'ammonium. Ce fait explique l'erreur commise par Lecarme, qui, d'après Klein, aurait obtenu des combinaisons titanotungstiques par des méthodes analogues à celles indiquées par de Marignac pour la préparation des silicotungstates (¹).

J'ai essayé sans aucun succès de faire réagir l'hydrate titanique gélatineux sur une solution de paratungstate de sodium en tube scellé à 180°. Dans ces conditions, le paratungstate de sodium lui-même est décomposé. Dans un tube témoin où je n'avais chauffé qu'une solution de paratungstate, une poudre blanche insoluble s'était déposée; ce résidu blanc est constitué, d'après Scheibler, par un tétratungstate 4TuO_3 , Na_2O . Quant à la liqueur surnageante, elle ne renfermait plus de paratungstate; par concentration, elle se transformait en une masse vitreuse, constituée probablement par du métatungstate mélangé de tungstate neutre.

On ne peut pas non plus obtenir des combinaisons d'acide tungstique et d'acide titanique par voie sèche, en dissolvant l'acide titanique amorphe dans le tungstate de sodium fondu. Lorsqu'on reprend par l'eau le produit de la fusion, la matière cristallisée qui reste insoluble est constituée par du rutil aciculaire, comme l'a indiqué M. Hautefeuille (²), et comme me l'ont montré mes expériences.

L'ébullition prolongée de la zircone gélatineuse avec les paratungstates donne des résultats bien différents (³), ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

Zirconotungstates de potassium. — La zircone gélatineuse, préparée en précipitant par la potasse le fluozir-

(¹) *Bull. Soc. Chim.* t. XXXVI, p. 18; 1881.

(²) *Ann. scient. de l'École Normale sup.*, 1878.

(³) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1419.

conate de potassium, se dissout dans une solution bouillante de paratungstate de potassium. Il faut projeter le tungstate par petites portions dans l'eau contenant déjà la zircone et soumettre la liqueur, qui devient alcaline, à une ébullition très prolongée. Par concentration dans le vide du liquide filtré, il se forme un précipité cristallin. En redissolvant ce précipité dans l'eau bouillante et faisant de nouveau cristalliser la solution ainsi obtenue, on observe tout d'abord la formation, en petite quantité, d'un zirconodécitungstate répondant à la formule



	Calculé.	Trouvé.
10 Tu O ³	75,13	74,37
Zr O ²	3,95	4,02
4 K ² O.....	12,18	12,59
15 H ² O.....	8,74	8,18
	100,00	99,16

Cette combinaison se présente en cristaux microscopiques, agissant faiblement sur la lumière polarisée.

Les eaux-mères de la cristallisation de ce sel, soumises à la concentration dans le vide, laissent déposer en quantité plus abondante un zirconopentatungstate, de formule



	Calculé.	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
10 Tu O ³	70,30	70,41	69,84	} 77,62	70,49
2 Zr O ²	7,40	7,79	7,93		7,59
4 K ² O.....	11,39	11,67	11,47	11,38	11,98
20 H ² O.....	10,91	10,61	11,04	11,21	»
	100,00	100,48	100,28	100,21	

Ce sont des cristaux prismatiques très petits, agissant beaucoup plus énergiquement que les précédents sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 30° de

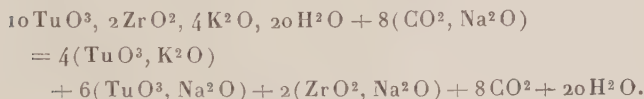
l'axe d'allongement. Ils perdent 12 molécules d'eau à 100°, soit 6,78 pour 100 (théorie 6,54).

Les dernières eaux-mères de la cristallisation de ces corps laissent déposer une quantité plus ou moins grande de paratungstate de potassium non combiné, et finalement quelques cristaux octaédriques très efflorescents de métatungstate de potassium.

Les principales conditions pour réussir cette préparation sont de n'opérer que sur une très faible quantité de paratungstate et de faire bouillir la liqueur pendant très longtemps, en prenant garde à la violence des soubresauts auxquels donne lieu l'ébullition.

Ces deux zirconotungstates sont beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, qui les dissout à peine. La calcination les décompose en donnant des produits insolubles; la fusion avec les carbonates alcalins les transforme en un mélange de tungstate et de zirconate, et il se dégage de l'acide carbonique en abondance; toutes ces propriétés rapprochent ces corps des silicotungstates.

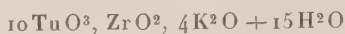
La proportion d'acide carbonique chassé par la fusion au rouge sombre du zirconopentatungstate de potassium avec un excès de carbonate de sodium, a été trouvée égale à 11,13 pour 100. Cette perte d'acide carbonique correspond à la formation de tungstate neutre de sodium TuO^3 , Na^2O et de zirconate disodique ZrO^2 , Na^2O ; elle serait théoriquement de 10,66 pour 100 d'après l'équation



En portant la température du mélange au rouge vif, il s'est dégagé une nouvelle quantité d'acide carbonique, correspondant probablement à la formation de l'orthozirconate ZrO^2 , $2Na^2O$; mais le carbonate de sodium com-

mençant lui-même à se décomposer à cette température, il m'a été impossible de déterminer la perte d'acide carbonique avec précision.

Par sa constitution, le zirconodécitungstate



présente la plus grande analogie avec le silicodécitungstate de potassium



Mais de Marignac ne préparait pas ce silicodécitungstate par la même méthode. Lorsqu'on fait bouillir du paratungstate de potassium avec de la silice gélatineuse, c'est le silicoduodécitungstate quadripotassique

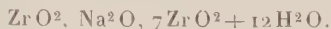


qui prend naissance; pour obtenir le silicodécitungstate, il faut saturer par la potasse l'acide silicodécitungstique, préparé lui-même au moyen du silicodécitungstate neutre d'ammonium résultant de la dissolution de la silice gélatineuse dans le paratungstate d'ammonium à l'ébullition.

Analyse. — La méthode employée par de Marignac pour l'analyse des silicotungstates est applicable, avec quelques modifications, à celle des zirconotungstates :

1° *Dosage de l'acide tungstique, de la zircone et de la potasse.* — La solution de zirconotungstate est précipitée par le nitrate mercurieux. Le zirconotungstate mercurieux une fois déposé, la liqueur est portée à l'ébullition et additionnée d'ammoniaque jusqu'au moment où le précipité commence à noircir. Dès qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, on arrête l'ébullition; puis on ajoute quelques gouttes de nitrate mercurieux. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché et calciné, ce qui donne le poids de l'acide tungstique et de la zircone (mélange A). La liqueur filtrée B renferme la potasse et une petite quantité de zircone.

Pour déterminer la proportion de zircone renfermée dans le mélange A, on attaque celui-ci par un mélange à poids moléculaires égaux de carbonate de sodium et de carbonate de potassium secs. En reprenant par l'eau le produit de la fusion, l'acide tungstique reste en solution à l'état de tungstate neutre, tandis que la zircone demeure insoluble; elle peut être en partie sous la forme d'un zirconate acide de sodium très riche en zircone



Cette matière insoluble est recueillie sur un filtre, lavée, séchée, calcinée et attaquée par du bisulfate de sodium. On redissout dans l'eau la masse fondue, et, dans la solution, on précipite la zircone par l'ammoniaque. La zircone gélatineuse ainsi obtenue est lavée à l'eau bouillante sur un filtre, puis séchée et calcinée. En retranchant le poids de cette zircone du poids total du mélange, on a la proportion d'acide tungstique.

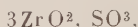
Lorsqu'on reprend par l'eau le mélange de zircone et de zirconate acide de sodium provenant de l'attaque par les carbonates, on peut avoir une trace de zircone en dissolution; mais on la précipite facilement par l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique.

La liqueur B, d'autre part, est mise dans une capsule tarée, additionnée d'un excès d'acide sulfurique et évaporée à sec au bain-marie. L'augmentation de poids de la capsule, après une forte calcination du résidu de l'évaporation, en présence d'un peu de carbonate d'ammonium, représente le sulfate de potassium correspondant à la potasse du zirconotungstate. Mais ce sulfate de potassium n'est pas absolument pur; il faut, de son poids, retrancher celui d'un sulfate de zirconium qui s'y trouve en très petite quantité et auquel Berzélius a attribué la for-

mule



Pour doser cette zircone, on redissout dans l'eau chaude le sulfate de potassium. Le sulfate de zirconium



resté insoluble, est lavé, calciné et attaqué par le bisulfate de sodium; après dissolution dans l'eau du produit de la fusion, on précipite la zircone au moyen de l'ammoniac. Le poids de la zircone ainsi précipitée doit être ajouté à celui de la zircone du mélange A, ce qui donne la zircone totale. De ce poids de zircone renfermée dans la base, on déduit la proportion correspondante de sulfate $3\text{ZrO}_2, \text{SO}^3$.

2° *Dosage de l'eau.* — Les zirconotungstates étant décomposés par la chaleur au rouge, il faut doser l'eau à part par calcination sur une portion de matière bien identique à celle qui a servi à la détermination des autres éléments.

Cette méthode est un peu plus compliquée que celle appliquée par de Marignac à l'analyse des silicotungstates. Dans le cas des silicotungstates, il était possible d'attaquer directement par le bisulfate de potassium le mélange des deux acides provenant de la calcination du silicotungstate mercurieux. Pour les combinaisons zirconotungstiques, les attaques par le bisulfate de potassium ne peuvent être employées, puisque, dans ces conditions, la zircone forme des sulfates doubles de zirconium et de potassium insolubles dans l'eau et dans les acides. D'autre part, l'attaque directe du mélange d'acide tungstique et de zircone par le bisulfate de sodium ne permet pas de dissoudre complètement l'acide tungstique, le bisulfate de

(¹) *Traité de Chimie*, 2^e édition française, t. III, p. 482; 1847.

sodium se décomposant à trop basse température; il en est de même avec le bisulfate d'ammonium.

Zirconodécitungstate d'ammonium. — On obtient également un zirconodécitungstate d'ammonium en faisant bouillir une dissolution de paratungstate d'ammonium avec de la zircone gélatineuse. Après une longue ébullition, on filtre pour séparer la zircone en excès; la liqueur, concentrée dans le vide jusqu'à consistance presque sirupeuse, laisse déposer des cristaux d'un zirconodécitungstate acide d'ammonium, très solubles dans l'eau et faciles à purifier par cristallisations successives. Leurs dissolutions présentent une réaction acide au tournesol. Ils répondent à la formule



	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
10 TuO ³	81,40	81,70	»
ZrO ²	4,28	4,25	»
3(AzH ⁴) ² O..	5,48	5,16	4,92
14 H ² O.....	8,84	»	»
	100,00		

Ce sont des prismes rhomboïdaux, agissant fortement sur la lumière polarisée, présentant des extinctions parallèles à la direction des axes. Les cristaux sont toujours très petits. Ils affectent souvent très nettement la forme rhomboïdale; mais, parfois, ils se présentent en cristaux lenticulaires, tantôt isolés, tantôt réunis en agglomérations donnant au premier abord l'aspect d'une cristallisation en houppes. Le sel s'effleurit rapidement au contact de l'air. Il s'altère même lentement au sein du liquide où il a pris naissance; les cristaux, qui sont incolores et très réfringents au moment de leur formation, deviennent peu à peu opaques et blancs laiteux.

Par sa constitution, le zirconodécitungstate d'ammo-

nium doit être rapproché du silicodécitungstate acide d'ammonium



que de Marignac obtenait par l'ébullition prolongée du silicodécitungstate neutre



Analyse. — L'analyse de ce corps se fait aussi facilement que celle des silicodécitungstates d'ammonium. Une simple calcination donne le poids de l'acide tungstique et de la zircone; dans ce mélange, on détermine la zircone suivant la méthode qui a été indiquée pour l'analyse des zirconotungstates de potassium.

Quant à l'ammoniaque, elle se dose sur une autre portion de matière, par distillation avec la potasse, comme à l'ordinaire.

Propriétés chimiques. — Les zirconotungstates sont beaucoup plus instables que les silicodécitungstates. Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique décomposent immédiatement leurs dissolutions, avec précipitation d'acide tungstique jaune.

L'acide phosphorique forme lentement du phosphate de zirconium gélatineux; l'acide acétique agit d'une façon analogue.

Dans les solutions de zirconodécitungstate d'ammonium, l'addition d'ammoniaque détermine assez rapidement la précipitation de la zircone; la zircone ainsi précipitée ne se redissout plus, ou se dissout à peine, lorsqu'on chasse l'excès d'ammoniaque par l'ébullition de la liqueur. Ce fait permet de distinguer les zirconotungstates des silicodécitungstates; en effet, l'ammoniaque en excès précipite beaucoup plus lentement la silice des silicodécitungstates et, de plus, cette silice se redissout facilement à l'ébullition. C'est également pour cette raison que je n'ai pas pu

préparer le zirconodécitungstate neutre d'ammonium, en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution de zircone dans le paratungstate, ainsi que faisait de Marignac pour la préparation du silicodécitungstate neutre.

La potasse agit comme l'ammoniaque, en précipitant la zircone du zirconodécitungstate.

La plupart des sels métalliques, les chlorures de baryum, calcium et magnésium, les azotates de plomb et d'argent, le nitrate mercurieux déterminent dans les solutions de zirconodécitungstate des précipités insolubles.

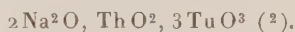
J'ai essayé vainement de dissoudre la zircone gélatineuse dans le paratungstate de sodium; c'est là une preuve de la différence entre les propriétés chimiques des paratungstates de potassium et de sodium. On voit, au contraire, que les paratungstates de potassium et d'ammonium, qui sont isomorphes entre eux et se rapprochent par leurs propriétés physiques, réagissent, au point de vue chimique, d'une façon identique sur la zircone à l'ébullition. Un fait analogue a été signalé récemment par M. Chrétien à propos de l'action de l'acide métatungstique sur les iodates. Cet acide réagit, en effet, sur les iodates de potassium et d'ammonium en donnant des métatungsto-iodates; mais on ne peut pas obtenir le composé correspondant avec l'iodate de sodium (1).

Il ne m'a pas été possible de préparer une combinaison mixte par l'ébullition de la thorine gélatineuse avec le paratungstate d'ammonium. Par concentration, la liqueur a laissé déposer des cristaux octaédriques volumineux de métatungstate d'ammonium renfermant seulement une trace de thorine (0,2 pour 100). Cette dissemblance entre les propriétés de la zircone et de la thorine ne doit pas nous étonner. Bien qu'ils se rapprochent l'un de l'autre dans la classification de Mendéléeff, le zirconium et le tho-

(1) Thèse, p. 71: 1898.

rium ont quelques propriétés différentes. M. Moissan a montré récemment que le carbure de zirconium présentait vis-à-vis de l'eau une grande stabilité, tandis qu'au contraire le carbure de thorium décomposait l'eau froide avec production d'acétylène, d'éthylène, de méthane et d'hydrogène ⁽¹⁾.

Zircone cristallisée. — L'action minéralisatrice du tungstate de sodium permet encore d'établir une différence entre la zircone et la thorine. En dissolvant dans du tungstate de sodium fondu un mélange d'oxyde de thorium et d'acide tungstique, Högbom a obtenu un tungstate de sodium et de thorium cristallisé, de formule



J'ai cherché à répéter cette expérience avec la zircone, et j'ai essayé de dissoudre dans du tungstate de sodium fondu le tungstate de zirconium amorphe, obtenu en précipitant un sel de zirconium par le tungstate neutre de sodium. En chauffant au rouge vif ce tungstate de zirconium amorphe avec un grand excès de tungstate de sodium et reprenant par l'eau le produit de la réaction, j'ai constaté par l'analyse que la poudre cristalline ainsi obtenue était constituée par de la zircone cristallisée ⁽³⁾.

C'est aussi de la zircone cristallisée qui prend naissance lorsqu'on chauffe au rouge vif du tungstate de zirconium amorphe avec un excès de chlorure de sodium. De même la fusion d'un mélange de tungstate de thorium amorphe et de chlorure de sodium donne lieu à la production de thorine cristallisée. La zircone et la thorine cristallisées

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 654; 1896.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 2; 1884.

⁽³⁾ Un fait analogue a été observé par MM. Michel Lévy et Bourgeois, qui ont préparé la zircone cristallisée par fusion de la zircone amorphe au rouge blanc avec du carbonate de sodium (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 812; 1881.)

ainsi obtenues ne sont pas absolument pures; elles renferment une petite quantité de tungstate. Enfin, il se forme également de la glucine cristallisée, mélangée de tungstate, par la fusion du tungstate de glucinium amorphe avec un excès de sel marin. Les tungstates amorphes de zirconium, thorium et glucinium ne se comportent donc pas par la fusion avec le chlorure de sodium comme ceux de cérium et d'yttrium, qui sont susceptibles de cristalliser dans ces conditions, ainsi que l'ont établi les travaux de MM. Didier ⁽¹⁾ et Duboin ⁽²⁾.

CHAPITRE IV.

SUR L'ACIDE PARATUNGSTIQUE.

J'ai essayé d'appliquer successivement à la recherche de l'acide paratungstique les différentes méthodes employées en général pour la préparation des acides ⁽³⁾.

La décomposition du paratungstate de plomb par l'hydrogène sulfuré ne donne aucun résultat, l'acide paratungstique étant réduit par l'acide sulfhydrique au fur et à mesure de sa production, avec formation d'oxyde bleu de tungstène, puis d'hydrate tungstique jaune.

La décomposition du paratungstate mercurieux par une quantité un peu insuffisante d'acide chlorhydrique permet d'obtenir une solution d'acide paratungstique; mais cet acide n'est pas pur. Pour le purifier, il faut, après avoir séparé par filtration le chlorure mercurieux, faire passer dans la liqueur quelques bulles d'hydrogène sulfuré, afin

⁽¹⁾ Thèse, p. 29; 1887.

⁽²⁾ *Ann. scient. de l'École Normale sup.*, 3^e série, t. V, p. 434; 1888.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 61.

d'éliminer un peu de mercure resté dissous à l'état de chlorure. Cela occasionne plusieurs inconvénients. L'hydrogène sulfuré détermine une légère réduction de la liqueur, qui prend une teinte bleuâtre; puis la décomposition par l'acide sulfhydrique de la petite quantité de chlorure mercurieux demeuré dissous détermine la production d'une faible proportion d'acide chlorhydrique. Enfin, le sulfure de mercure précipité ne se dépose que par une forte ébullition de la dissolution; et cette ébullition amène une transformation partielle de l'acide paratungstique en acide métatungstique. Pour le démontrer, j'ai fait bouillir une dissolution d'acide préparé par le paratungstate mercurieux, et, dans la liqueur bouillante, j'ai ajouté du carbonate de baryum en excès. Il s'est dégagé de l'acide carbonique en abondance, et la plus grande partie de l'acide paratungstique s'est précipitée à l'état de paratungstate de baryum insoluble. En filtrant et concentrant le liquide filtré dans le vide, il s'est formé d'abord une nouvelle quantité de paratungstate de baryum, puis des octaèdres quadratiques volumineux, blancs laiteux, de métatungstate de baryum



	Calculé.	Trouvé.
4 Tu O ³	74,66	74,50
Ba O	12,31	11,93
9 H ² O	13,03	13,59
	100,00	100,02

Ce corps perd 6 molécules d'eau à 100°, soit 9,27 pour 100 (théorie : 8,69); il s'effleurit au contact de l'air.

L'action de l'acide chlorhydrique en quantité un peu insuffisante sur le paratungstate d'argent donne une solution d'acide paratungstique beaucoup plus pur; mais le chlorure d'argent précipité dans ces conditions, sans excès

d'acide chlorhydrique, ne se dépose pas, même par agitation, et la filtration est impossible.

J'ai obtenu un meilleur résultat en décomposant par l'acide sulfurique le paratungstate de baryum, que l'on prépare facilement en précipitant le paratungstate de sodium par le chlorure de baryum; l'action de l'eau de baryte sur le paratungstate d'ammonium permet encore d'obtenir ce paratungstate, comme je l'ai indiqué plus haut.

Après avoir lavé avec soin le tungstate acide de baryum, qui est insoluble à froid, on le met en suspension dans l'eau, et on fait tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique dans la liqueur, en agitant constamment. Il faut avoir soin d'employer une quantité très insuffisante d'acide sulfurique, et de le verser très lentement; sinon, à un moment donné, l'acide sulfurique que l'on ajoute décompose partiellement l'acide paratungstique formé, avec production d'hydrate tungstique jaune. On filtre, pour séparer le sulfate de baryum et l'excès de paratungstate de baryum; le liquide filtré est une dissolution d'acide paratungstique renfermant encore une petite quantité de paratungstate de baryum, qui est un peu soluble dans cet acide, ainsi que je l'établirai plus loin. Malheureusement, l'acide paratungstique est d'une instabilité extrême. Ses solutions, même très étendues, se décomposent spontanément avec formation d'un hydrate tungstique blanc, qui se transforme lui-même en hydrate tungstique jaune; leur concentration, même dans le vide à la température ordinaire, en détermine toujours rapidement la décomposition. Je n'ai pas eu de meilleur résultat en faisant réagir l'acide sulfurique sur le paratungstate de baryum à 0°.

La liqueur acide, préparée par la décomposition du paratungstate de baryum au moyen de l'acide sulfurique, est bien une dissolution d'acide paratungstique; les expériences suivantes le prouvent :

Action des alcalis. — En neutralisant exactement cette liqueur par du carbonate de sodium, sans excès de ce dernier, on observe presque immédiatement la formation d'un précipité cristallisé, constitué par un paratungstate double de sodium et de baryum; puis, par concentration, le liquide laisse déposer une cristallisation abondante de paratungstate de sodium



	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
12 Tu O ³	77,38	77,25	77,37
5 Na ² O	8,61	8,72	8,68
28 H ² O	14,01	13,98	13,81
	100,00	99,95	99,86

La production du paratungstate double de sodium et de baryum, qui avait pris naissance tout d'abord, est due à la petite quantité de paratungstate de baryum demeurée en dissolution dans l'acide paratungstique. Ce sel double cristallise en aiguilles microscopiques, agissant sur la lumière polarisée et présentant des extinctions parallèlement à la direction des axes. J'ai constaté que ces cristaux sont identiques à ceux que l'on obtient lorsqu'on verse peu à peu de l'eau de baryte dans une dissolution bouillante de paratungstate de sodium, tant que le précipité se redissout par l'agitation; les cristaux microscopiques qui se forment ensuite par refroidissement de la liqueur auraient pour formule, d'après Scheibler ⁽¹⁾



De Marignac ⁽²⁾ a fait observer qu'on pourrait plus

(¹) *Loc. cit.*

(²) *Loc. cit.*

exactement encore leur attribuer la formule



L'addition d'ammoniaque à la dissolution d'acide paratungstique détermine aussi immédiatement la production d'un sel double insoluble, en cristaux microscopiques d'apparence octaédrique, n'agissant pas sur la lumière polarisée; puis il se forme une abondante cristallisation de paratungstate d'ammonium



	Calculé.	Trouvé.
12 Tu O ³	85,87	85,87

Le sel double octaédrique que je viens de signaler, et qui ne se produit qu'en très petite quantité, est un tungstate d'ammonium et de baryum. En effet, lorsqu'on chauffe ce corps avec une solution concentrée de potasse, il se produit un dégagement d'ammoniaque; d'autre part, en l'attaquant par le carbonate de sodium et reprenant la masse fondue par l'eau, on obtient un résidu insoluble de carbonate de baryum et une solution alcaline riche en acide tungstique.

J'avais pensé qu'il serait peut-être possible de reproduire ce composé en faisant réagir l'eau de baryte sur le paratungstate d'ammonium. Mais il ne se forme pas de sel double dans ces conditions. L'addition de quelques gouttes d'eau de baryte à une solution chaude de paratungstate d'ammonium y détermine instantanément un précipité de paratungstate de baryum, légèrement soluble dans le paratungstate d'ammonium. En filtrant la liqueur, on n'obtient par refroidissement que des cristaux de paratungstate d'ammonium; ces cristaux renferment une très faible proportion de paratungstate de baryum, qui reste insoluble lorsqu'on redissout la substance dans l'eau.

J'ai essayé également d'obtenir ce sel double en traitant

du paratungstate de baryum par l'eau bouillante, et ajoutant de l'ammoniaque à la liqueur filtrée. Mais la solubilité du paratungstate de baryum dans l'eau chaude est trop faible pour qu'il soit possible d'avoir un résultat par ce procédé; le carbonate de sodium ne réagit du reste pas plus que l'ammoniaque dans ces conditions. On peut toutefois conclure de ces faits que le paratungstate de baryum, presque complètement insoluble dans l'eau, même à chaud, se dissout en petite proportion dans les solutions d'acide paratungstique.

Action des acides. — Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique décomposent à froid les dissolutions étendues d'acide paratungstique. L'acide sulfhydrique les réduit avec production d'oxyde bleu ou d'oxyde vert; dans les liqueurs très étendues, en prolongeant le courant d'hydrogène sulfuré et en évitant l'action de l'air, on peut obtenir successivement une coloration verte, puis une coloration rouge. L'acide acétique et l'acide phosphorique ne décomposent les solutions étendues d'acide paratungstique ni à froid, ni à chaud. L'acide carbonique est sans action.

Les matières organiques réduisent l'acide paratungstique avec formation d'oxyde bleu; le papier sur lequel on a filtré une solution de cet acide prend une teinte bleue.

L'addition d'alcool à l'acide donne également de l'oxyde bleu sous l'influence des rayons solaires; par la concentration, il se précipite de l'hydrate tungstique blanc.

En résumé, il semble possible d'obtenir des solutions d'acide paratungstique présentant toutes les réactions connues des paratungstates et se transformant en acide métatungstique sous l'influence de l'ébullition, de la même façon que les paratungstates se transforment en métatungstates. L'acide paratungstique existe donc réellement, comme le voulait Laurent; mais le peu de stabilité de sa molécule

en amène le dédoublement en acide tungstique et eau par la simple concentration de ses solutions. Ce fait suffit à le différencier de l'acide tungstique colloïdal de Graham⁽¹⁾, qui peut être évaporé à sec et chauffé jusqu'à 200° sans se décomposer, et que Klein avait proposé de rapprocher de l'hydrate paratungstique⁽²⁾.

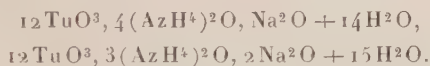
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Dans ce Mémoire, je décris quelques substances cristallisées, dont la plupart n'avaient pas encore été signalées.

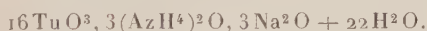
1° J'ai étudié l'action de l'ammoniaque sur les solutions des paratungstates alcalins, et j'ai trouvé le paratungstate ammoniaco-potassique



Par la même méthode, j'ai reproduit deux paratungstates ammoniaco-sodiques qui avaient déjà été obtenus d'une autre façon



Enfin, j'ai observé accidentellement le tungstate acide



Ce sel fait partie des composés ayant la formule générale



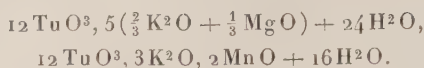
admise par Laurent et de Marignac.

2° J'ai essayé de faire réagir en dissolution les sulfates métalliques sur le paratungstate de potassium, et j'ai ob-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. III, p. 121.

(2) *Bull. Soc chim.*, t. XXXVI, p. 643; 1881.

tenu ainsi les deux sels doubles



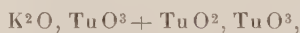
3° J'ai constaté que, pour toutes ces combinaisons, la formule générale proposée par Laurent et adoptée par de Marignac



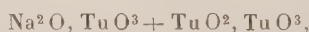
permet d'exprimer très exactement les résultats de l'analyse. Il me semble donc qu'on peut toujours adopter, pour représenter la composition des paratungstates, la formule de Laurent et de Marignac, à l'exclusion de celle de Lotz et Scheibler,



4° J'ai repris l'étude des produits de réduction des tungstates acides (bronzes de tungstène). La réduction du paratungstate de potassium par l'hydrogène au rouge donne un tungstate tungsto-potassique rouge violacé, de formule

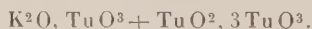


correspondant au tungstate tungsto-sodique jaune d'or



découvert par Wöhler (1825) et analysé par Malaguti (1835).

5° La réduction par l'étain du paratungstate de potassium fondu donne un bronze de tungstène bleu, de formule



Si la fusion est prolongée pendant plusieurs heures, ce sel est réduit à son tour, et il se produit du tungstène métallique.

6° Les résultats indiqués par les auteurs sur la réduction du paratungstate de sodium au moyen de l'étain

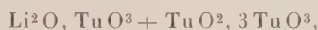
n'étaient pas concordants. J'ai répété cette expérience. A basse température et en chauffant pendant peu de temps, on obtient un bronze de tungstène bleu



Si l'on chauffe à plus haute température et si l'on prolonge l'opération, il se forme un mélange du sel précédent avec une certaine quantité de tungstate tungsto-sodique jaune d'or; il y a également avec ces substances un peu de bioxyde brun de tungstène, et même du tungstène métallique.

7° La réduction du paratungstate de lithium par l'hydrogène au rouge m'a donné, à l'état cristallisé, le bioxyde brun de tungstène TuO^2 , qui n'était connu qu'à l'état amorphe.

8° La réduction du paratungstate de lithium par l'étain fournit un bronze de tungstène bleu, de formule



correspondant aux sels de potassium et de sodium indiqués ci-dessus.

Le même produit de réduction s'obtient en maintenant le tungstate acide de lithium en fusion tranquille avec du tungstène métallique.

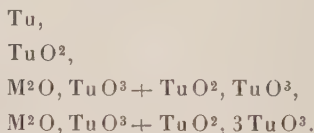
9° Par l'électrolyse du paratungstate de lithium, j'ai préparé du tungstène métallique cristallisé en belles aiguilles; ce métal n'était connu qu'à l'état amorphe ou cristallin.

J'ai montré, par quelques expériences, les propriétés réductrices du tungstène qui n'avaient pas encore été signalées.

10° La réduction du paratungstate de baryum par l'hydrogène au rouge donne un bronze de tungstène bleu amorphe, de formule

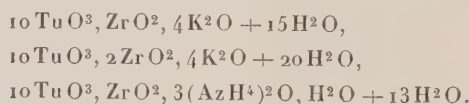


11° D'une façon générale et d'après ce qui précède, les produits de réduction des paratungstates semblent former quatre groupes distincts



12° J'ai constaté que l'acide titanique gélatineux se dissout en petite quantité dans les solutions bouillantes des paratungstates alcalins. Mais il ne s'agit là que d'un phénomène de dissolution; aucune combinaison ne prend naissance, contrairement à l'opinion de Lecarme.

13° La zirconite gélatineuse peut, au contraire, se dissoudre dans les paratungstates à l'ébullition; j'ai préparé de cette façon les zirconotungstates suivants :



14° J'ai observé la production de zirconite cristallisée par la fusion du tungstate amorphe de zirconium soit avec le tungstate de sodium, soit avec le chlorure de sodium.

15° J'ai cherché à préparer l'acide paratungstique, dont l'existence avait été affirmée par Laurent et niée ensuite par les savants les plus compétents, entre autres de Marignac. Il ne m'a pas encore été possible d'obtenir un hydrate cristallisé de cet acide; mais, en décomposant avec précaution le paratungstate de baryum par l'acide sulfurique, j'ai constaté la production d'une solution acide très instable, renfermant de l'acide tungstique, et reproduisant les paratungstates par neutralisation avec les alcalis.

16° Enfin, au point de vue analytique, j'ai étudié une méthode permettant de séparer la zirconite de l'acide tung-

stique, et j'ai indiqué un procédé rapide pour analyser les produits de réduction des tungstates acides; ce procédé consiste à oxyder la substance, en la brûlant au rouge dans un courant d'oxygène.

Vu et approuvé :

Paris, le 11 juillet 1899.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 11 juillet 1899.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Propriétés physiques du tungstène.

Vu et approuvé :

Paris, le 11 juillet 1899.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 11 juillet 1899.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
27590 Quai des Grands-Augustins, 55.
